

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2002 年 11 月 21 日 (21.11.2002)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/093236 A1

- (51) 国際特許分類: **G02C 7/10**, G02B 5/23, G02C 7/02, G02B 1/10, 1/04, C09K 9/02 (KADOWAKI, Shinichiro) [JP/JP]; 〒161-8525 東京都新宿区中落合 2 丁目 7 番 5 号 ホーヤ株式会社内 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/04608
- (22) 国際出願日: 2002 年 5 月 13 日 (13.05.2002) (74) 代理人: 特許業務法人特許事務所サイクス (SIKS & CO.); 〒114-0031 東京都中央区京橋一丁目 8 番 7 号京橋日殖ビル 8 階 Tokyo (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): AU, US.
- (30) 優先権データ: 特願 2001-143150 2001 年 5 月 14 日 (14.05.2001) JP (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ホーヤ株式会社 (HOYA CORPORATION) [JP/JP]; 〒161-8525 東京都新宿区中落合 2 丁目 7 番 5 号 Tokyo (JP). 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 門脇 慎一郎 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PLASTIC PHOTOCHROMIC LENSES FOR GLASSES AND PROCESS FOR THEIR PRODUCTION

(54) 発明の名称: 眼鏡用プラスチックフォトクロミックレンズ及びその製造方法

(57) Abstract: A process for production of plastic photochromic lenses which comprises the step of producing a lens by polymerizing a monomer mixture comprising the components (1), (2) and (3), the step of irradiating at least part of the surface of the lens with a light including ultraviolet rays having wavelengths of 300 nm or below, the step of applying a composition comprising the components (4) and (5) to the surface of the irradiated lens, and the step of hardening the coating to form a hard surface coat; and plastic photochromic lenses produced by this process: (1) at least 50 % by weight based on the monomer mixture of a mono- or bi-functional methacrylic ester monomer, (2) 1 to 30 % by weight based on the monomer mixture of an at least trifunctional methacrylic ester monomer, (3) at least one photochromic dye (4) an organosilicon compound having an alkoxy group and an epoxy group, and (5) a colloidal metal oxide.

[続葉有]

WO 02/093236 A1



---

(57) 要約:

少なくとも下記 (1)、(2) 及び (3) を含む単量体混合物を重合硬化してレンズを得る工程、得られたレンズの表面の少なくとも一部に 300nm 以下の波長領域の紫外線を含む光を照射する工程、前記光を照射したレンズ表面に下記 (4) 及び (5) を含む組成物を塗布する工程、前記塗布物を硬化させて表面硬化膜とする工程を含むプラスチックフォトリソミックレンズの製造方法及びこの製造方法により得られるプラスチックフォトリソミックレンズ。

(1) 単量体混合物の 50 重量%以上の単官能、または、2 官能のメタクリル酸エステル系単量体。

(2) 単量体混合物の 1～30 重量%の 3 官能以上のメタクリル酸エステル系単量体。

(3) 1 種以上のフォトリソミック染料。

(4) アルコキシ基とエポキシ基を有する有機ケイ素化合物

(5) コロイド状金属酸化物

## 明細書

### 眼鏡用プラスチックフォトクロミックレンズ及びその製造方法

#### 技術分野

本発明は、発色、退色の速度が速く、耐摩耗性に優れた表面硬化膜を有する眼鏡用プラスチックフォトクロミックレンズ及びその製造方法に関する。

#### 背景技術

近年、非常に多品種の有機フォトクロミック染料が開発され、市販の製品として入手できる染料も増えている。眼鏡用レンズへの応用も、市場のプラスチック化への指向とともに盛んになり、有機フォトクロミック染料を応用したプラスチック製フォトクロミックレンズが眼鏡用として市販されている。

これらは明るい屋外で発色して高濃度のカラーレンズと同様な防眩効果を有し、室内に移ると高い透過率を回復するものであるが、反応速度についてはさらに速いものが求められている。特に、十分に発色した状態から発色前の透過率を回復するまでに数十分かかっているのが現状であり、退色時の速度は、1分程度で高い発色濃度に達する発色過程と比較すると非常に遅く、改善が望まれていた。

発退色の反応速度は分子構造に起因するフォトクロミック染料固有の特性に大きく依存するが、染料の存在する重合体マトリックスにも大きな影響を受けることが知られている。プラスチック製フォトクロミックレンズは、単量体混

合物中にフォトクロミック染料を溶解した後、これを注型重合して製造されるのが一般的である。このような単量体としては、メタクリル系単量体が好適に用いられる。しかるに、メタクリル系単量体であっても混合物の組成によりフォトクロミック物性が大きく変化する。そこで、眼鏡用レンズとして要求される透明性、耐光性、強度、耐熱性、切削研磨加工性等の基本物性を満足する範囲で、単官能、または、2官能単量体と鎖の短い3官能以上の単量体を同時に用いるとより速いフォトクロミック反応速度が得られることが分かった。

一方、通常眼鏡用プラスチック製レンズにはプラスチック製基材表面に多官能アクリレート、または、メタクリレート系の紫外線硬化被膜、あるいは、シリコン系、メラミン系の熱硬化被膜による耐摩耗性の付与が行われる。中でも最も一般的になっているのが熱硬化により得られるオルガノポリシロキサン系硬化膜である。この硬化膜は現在眼鏡レンズ用基材樹脂として主流となっているジエチレングリコールビスアリルカーボネート樹脂やポリチオウレタン樹脂との適応性に優れ、かつアルカリ水溶液への浸漬という簡単な前処理で基材樹脂との十分な密着性が得られるため、当業者に広く用いられている。さらに、オルガノポリシロキサン系硬化膜には、膜成分中に金属コロイドが導入されることが多く、これによって耐摩耗性、耐光性等、表面硬化膜としての基本性能は飛躍的に向上する。

しかし、メタクリル系樹脂製基材の場合、一般的に上述のオルガノポリシロキサン系硬化膜との密着性が得られにくく、金属コロイドの添加は密着性をさ

らに不安定にする要因となっていた。また、基材樹脂成分として、フォトクロミックレンズの発退色反応速度改善に有効な 3 官能以上の単量体を導入すると極端な密着性低下が起こることも知られている。このため、3 官能以上の単量体を重合成分として用いたメタクリル系基材樹脂と金属コロイドを含む表面硬化膜の組み合わせでは、上述のようなアルカリ水溶液への浸漬だけでは眼鏡レンズに求められる実用的な密着性は得られなかった。

そこで、上記 3 官能以上の単量体を重合成分として用いたメタクリル系基材樹脂に上記金属コロイドを含むオルガノポリシロキサン系表面硬化膜を設ける場合の密着性の向上手段として、アルカリ水溶液等の薬品による前処理以外にいくつかの方法が考えられる。例えば、一般的な方法として研磨剤を含ませた布、紙、スポンジ等を基材樹脂にこすり合わせて表面を物理的にエッジングしておく方法、基材樹脂と硬化膜のあいだにポリウレタン等の密着層を設ける方法、基材樹脂をプラズマ処理しておく方法等がある。

しかしながら、眼鏡レンズは度数、設計等により極めて多品種あり、研磨剤を含ませた布、紙、スポンジ等を基材樹脂にこすり合わせて表面を物理的にエッジングしておく方法では、これらを均一、かつ、確実に、しかも、大量に処理することが難しく、生産性の面で問題があった。

また、プラスチックレンズ基材と硬化被膜との間に密着層を設ける方法は、密着層、硬化被膜のそれぞれについて、塗布、乾燥、加熱硬化を行わなければならない、工程が煩雑であり、その間、異物による汚染等の機会が増えるという

課題がある。さらに、軟質の密着層上に硬化膜を付与した場合、これを介在しない場合と比べて表面硬度が低下する傾向も避けられなかった。

また、基材樹脂をプラズマ処理しておく方法は、その効果が特に基材樹脂組成の影響を受けやすく、3官能以上の単量体を含む組成から成る基材樹脂では密着性の改善効果自体が十分でないという問題があった。

そこで本発明は、上述の従来技術で未解決の課題を解決するためになされたもので、その目的は、3官能以上の単量体を含むメタクリル系樹脂レンズに、高濃度の金属コロイドを含む表面硬化膜であっても十分な密着性を付与し得る手段を提供することにより、発退色の反応速度が速く、耐摩耗性及び密着性に優れた表面硬化膜を有するプラスチックフォトクロミックレンズ及びその製造方法を提供することにある。

#### 発明の開示

上述した課題は、次に記すレンズの製造方法及びレンズによって解決された。

すなわち、本発明は、少なくとも下記(1)、(2)及び(3)を含む単量体混合物を重合硬化してレンズを得る工程、得られたレンズの表面の少なくとも一部に300nm以下の波長領域の紫外線を含む光を照射する工程、前記光を照射したレンズ表面に下記(4)及び(5)を含む組成物を塗布する工程、前記塗布物を硬化させて表面硬化膜とする工程を含むことを特徴とするプラスチックフォトクロミックレンズの製造方法。

(1) 単量体混合物の50重量%以上の単官能、または、2官能のメタクリル酸

エステル系単量体。

(2) 単量体混合物の 1 ～ 30 重量%の 3 官能以上のメタクリル酸エステル系単量体。

(3) 1 種以上のフォトクロミック染料。

(4) アルコキシ基とエポキシ基を有する有機ケイ素化合物

(5) コロイド状金属酸化物

さらに本発明は、上記本発明の製造方法により得られるプラスチックフォトクロミックレンズ、特に眼鏡用プラスチックフォトクロミックレンズに関する。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明のフォトクロミックレンズの製造には、単量体 (1) 及び (2) の混合物中にフォトクロミック染料 (3) を含有させ、これを重合硬化して樹脂組成物からなるレンズとする工程を含む。単量体としては眼鏡用レンズとしての高い透明性と十分な耐熱性、剛性、切削研磨加工性等が得られ、しかも、フォトクロミック染料の特性を最も有効に出現させることのできるものであることが好ましい。このような単量体としては、主として単官能、または、2 官能のメタクリル酸エステル系単量体を用いられる。

単官能メタクリル酸エステル系単量体の例としては、例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、エチルヘキシルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、フェニルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、イソボルニルメタク

リレート、アダマンチルメタクリレート等を挙げることができる。2官能のメタクリル酸エステル系単量体としては、例えば、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、トリプロピレングリコールジメタクリレート、1,4-ブタンジオールジメタクリレート、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート、グリセリンジメタクリレート、2,2-ビス[4-(メタクリロキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(メタクリロキシエトキシ)フェニル]プロパン等が挙げられる。

これらの単量体(1)は眼鏡用レンズとしての高い透明性と十分な耐熱性、剛性、切削研磨加工性等を維持し、しかも、フォトクロミック染料の特性を有効に出現させるための成分であり、単量体混合物中の50重量%以上である。尚、単量体混合物中、単量体(1)は99重量%以下とすることが、本発明の必須成分である単量体(2)との含有量の関係から好ましい。また、これらの単量体は2種以上を混合して用いることもできる。

一方、主成分である上記単量体に適当量の3官能以上のメタクリル酸エステル系単量体を添加すると、これらから成るフォトクロミックレンズの発退色の反応速度が改善する。

このような単量体の例としてはトリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート等を挙げることができる。



3官能以上のメタクリル酸エステル系単量体の添加量は1～30重量%の範囲であり、好ましくは3～25重量%の範囲である。3官能以上のメタクリル酸エステル系単量体の添加量が1%未満である場合、及び、30%を超える場合、フォトクロミック反応速度の改善効果は得られない。

これらの単量体混合物には全体の物性を損なわない範囲でこれと共重合可能な単量体を加えてもよい。これらの共重合可能な単量体としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、エチルヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、フェニルアクリレート、イソボルニルアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、2,2-ビス[4-(アクリロキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(アクリロキシエトキシ)フェニル]プロパン等のアクリル酸エステル系単量体、スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、クロルスチレン、ジクロルスチレン、ブロムスチレン、*p*-クロルメチルスチレン、ジビニルベンゼン等の核置換スチレンや $\alpha$ -メチルスチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、無水マレイン酸、*N*-置換マレイミド、さらに、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート、ジアリルフタレート等のアリル化合物が挙げられる。

上記共重合可能な単量体は、通常、単量体混合物の0～30重量%の範囲とすることが好ましい。

本発明に使用される良好な単量体組成物としてはこれらを適宜混合して用いることが好ましく、これらの単量体混合物にフォトクロミック染料 (3) を溶解する。

フォトクロミック染料については特に分子構造上の制約はないが、例としては、スピロオキサジン、スピロピラン、クロメン、フルギド、またはフルギミド化合物等があり、市販されているものも多い。また、分子構造の開示がない市販染料を用いることも可能で、フォトクロミック眼鏡レンズの発色時の色調として人気のあるグレー、または、ブラウン系の発色を得るために、吸収波長の異なる 2 種以上の染料を混合して用いてもよい。

フォトクロミック染料の総添加量について特に限定はないが、眼鏡用レンズに求められる退色時の高い透過率と発色時の適度な遮光性を考慮すると、単量体混合物 100 重量部に対し 0.001 重量部から 1.0 重量部の範囲に設定するのが好ましい。

本発明によるレンズ基材中にはこのほかにも必要に応じて熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、離型剤、帯電防止剤、染料等を添加することもできる。

本発明のフォトクロミックレンズの製造には、例えば、上記フォトクロミック染料等を含有する単量体組成物を注型重合する方法が採用される。注型重合には公知の熱硬化重合法や紫外線硬化重合法が適用可能である。

以下、熱硬化重合法を例に説明する。

この方法はフォトクロミック染料を溶解した単量体混合物に適量の重合開始剤を加え、型に注入して加熱重合するものである。このときの重合開始剤としては、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）等のアゾ系開始剤や、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート等の過酸化物系開始剤が用いられる。（紫外線硬化重合法の場合には、紫外線開始剤が用いられる。）但し、フォトクロミック染料の効果を減退、または、消失させずに良好な重合状態が得られるよう、種類と添加量を適宜決定する。これらの開始剤は通常、単量体混合物の総量の 0.001～5 重量%の範囲で使用するが好ましい。また、重合のための加熱条件は用いる開始剤により異なるが、通常は 20～80℃の範囲で、6～48時間の範囲で行われる。

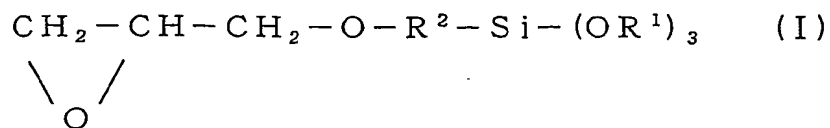
さらに、レンズの重合度を高めるため、重合反応の進行とともに80℃以上の領域まで徐々に反応温度を上昇させてもよい。重合を終えたらレンズを型からはずし、重合過程や離型時に生じる表面の歪みを矯正するため、必要に応じて再加熱を行うことが好ましい。

注型重合で得られたレンズにはオルガノポリシロキサン系硬化液を塗布し、次いで、硬化して、表面硬化膜を付与するが、本発明の製造方法では、基材樹脂レンズと表面硬化膜との密着性を安定させるため、硬化液の塗布前に 300nm

以下の波長領域の紫外線を含む光を照射する。紫外線の波長の下限は特にないが、一般の光源で得られる 150nm 程度が下限である。

上記紫外線を含む光の光源としては、例えば、185nm 及び 254nm の紫外線を共に含む低圧水銀灯が好適である。これらは大気中の酸素からオゾン、活性酸素原子を生成してレンズ基材表面を活性化させ、同時に基材表面の高分子鎖を分解して活性化すると考察される。これらの紫外線は大気、あるいは、生成するオゾンにより吸収されるので、レンズへの照射位置はランプから 20cm 以内であることが好ましく、さらに好ましくは 10cm 以内である。低圧水銀灯の出力や低圧水銀灯とレンズとの距離にもよるが、通常、例えば、30秒から 600秒の照射で密着性の改善が見られる。

本発明に用いる硬化被膜の原料であるコーティング組成物は、分子内にアルコキシ基とエポキシ基を有する有機ケイ素化合物 (4) が用いられる。有機ケイ素化合物 (4) としては、分子内に少なくとも 2 個のアルコキシ基と少なくとも 1 個のエポキシ基を有する有機ケイ素化合物であるものが好ましい。その具体例として、下記一般式 (I) に記載した 3 官能の有機ケイ素化合物が挙げられる。



式中、 $\text{R}^1$  は炭素数 1～4 のアルキル基であり、 $\text{R}^2$  は炭素数 1～4 のアルキレン基である。式中の  $\text{R}^1$  がメチル基、エチル基、プロピル基又はブチル基

であり、 $R^2$  がメチレン基、エチレン基、プロピレン基又はブチレン基であるものが更に好ましい。

また、上記有機ケイ素化合物に表面硬度を向上させる目的でコロイド状金属酸化物 (5) を添加する。該コロイド状金属酸化物としては Si、Al、Sn、Sb、Ta、Ce、La、Fe、Zn、W、Zr、In、Ti から選ばれる 1 種、または、2 種以上の金属酸化物の混合物または 2 種以上の金属酸化物の複合体が挙げられる。

以下、金属酸化物がシリカ (コロイド状シリカ) の場合を例にとってコーティング組成物についてさらに説明する。コロイド状シリカとしては有機ケイ素化合物の加水分解後になるべく余分な水を残さないようにするため、高濃度の水分分散コロイド状シリカ (例えば  $SiO_2$  固形分 40% 以上のもの) が好ましく用いられる。平均粒子径は 5 ~ 100  $\mu m$  の範囲のものが好ましく、更に好ましくは 5 ~ 30  $\mu m$  である。高濃度のコロイド状シリカを含むオルガノポリシロキサン系コーティング組成物を用いることにより、より耐擦傷性に優れた硬化被膜を得ることができる。従って、本発明で用いるコーティング組成物はコロイド状シリカを高濃度で含むときにその有用性 (耐擦傷性) を特に発揮し得る。その意味から本発明においてコーティング組成物中のコロイド状シリカの量はコロイド状シリカと有機ケイ素化合物の全量を基準にして 55 ~ 90 mol% ( $SiO_2$  固形分換算値) に設定することが好ましく、さらに好ましい範囲は 75 ~ 90 mol% である。但し、金属酸化物がシリカ (コロイド状シリカ) 以外の場合

もシリカ(コロイド状シリカ)の場合とほぼ同様であるが、最適な分散媒、粒子径、金属酸化物の含有量は一定でない場合があるので適宜最適値に調整することが好ましい。

コーティング組成物には通常、硬化剤も添加され、硬化剤の例としては、例えば、イミダゾール誘導体、アセチルアセトン金属錯化合物、特にアセチルアセトンアルミニウム錯化合物が効果的である。その添加量はコロイド状シリカと有機ケイ素化合物の加水分解物とを硬化するに足る量、すなわち、コロイド状シリカ( $\text{SiO}_2$ 換算)と有機ケイ素化合物の加水分解物の合計1molに対して1～10gの範囲とすることが好ましい。

なお式(I)の有機ケイ素化合物の加水分解には有機酸が用いられる。これにはギ酸、酢酸、プロピオン酸などが挙げられるが、コーティング組成物の安定性から酢酸を用いることが好ましい。有機酸の添加量はコロイド状シリカと有機ケイ素化合物の全量1molに対して5～30gであることが好ましい。これより少ないとコーティング組成物がゲル化し易くなり、これより多くなると臭気が強くなり作業上好ましくない。

さらに有機ケイ素化合物の加水分解を均一に、しかもその度合を適度に調節するために、適当な溶媒をコーティング組成物中に加えることが好ましい。このような溶媒としてはメチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類が好ましく、イソプロピルアルコール、ブタノール等と組

み合わせると更に好ましい。セロソルブの割合は全溶媒量の3重量%以上であることが好ましく、特に好ましくは10重量%以上である。コロイド状シリカの割合が多い場合、溶媒中のセロソルブの割合が全溶媒量の3重量%未満ではコーティング組成物の調製中にゲル化を生じやすくなる。

本発明で用いる硬化被膜の原料となるコーティング組成物には塗膜の平滑性を向上させる目的でシリコーン系界面活性剤を添加することもできる。更に耐光性の向上、あるいは塗膜の劣化防止の目的で紫外線吸収剤、酸化防止剤等を添加することも可能である。

コーティング組成物はディッピング法、スピコート法、ロールコート法、スプレー法等により、上記紫外線照射したプラスチック基材に塗布することができる。塗布されたコーティング組成物の硬化は加熱処理することによって行なわれる。加熱温度は40～150℃が好ましく、特に好ましくは80～130℃である。加熱時間は1～4時間が好ましい。

上記のようにして得られた硬化被膜の表面上には、プラスチックレンズの反射防止効果を向上させるため、反射防止膜を施すこともできる。反射防止膜は、真空蒸着法、イオンスパッタリング法、イオンプレーティング法などによりSiO、SiO<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgF<sub>2</sub>等の誘電体よりなる単層あるいは多層の薄膜を積層することにより形成することができる。反射防止膜により大気との界面の反射を低く抑えることができる。反射防止膜

は、単層からなる場合、その光学的膜厚は、 $\lambda_0/4$  ( $\lambda_0=450\sim650\text{ nm}$ ) であることが好ましい。また光学的膜厚が $\lambda_0/4-\lambda_0/4$ の屈折率の異なる二層膜、光学的膜厚が $\lambda_0/4-\lambda_0/2-\lambda_0/4$ または $\lambda_0/4-\lambda_0/4-\lambda_0/4$ の屈折率の異なる三層膜よりなる多層反射防止膜、あるいは一部等価膜で置き換えた多層コートによる反射防止膜からなるものが有用である。

本発明の製造方法により得られたプラスチックフォトクロミックレンズは、発退色の反応速度が速いメタクリル系樹脂レンズに耐摩耗性及び密着性に優れた表面硬化膜を有するものである。従って、眼鏡用として、特に有用である。

## 実施例

以下、実施例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、実施例、及び、比較例中の物性評価の方法は以下の通りである。

### (a) 退色反応速度

厚さ2.0mmの平面レンズをキセノンランプ(1.2mW/cm<sup>2</sup>・UV365)を用いて20℃で5分間発色させてから、退色過程の550nmでの吸収強度が暗所で半分になるまでに要した時間をレンズの退色時半減期として測定した。測定は大塚電子(株)製瞬間マルチ測光システムMCPD-3000で行った。

### (b) 表面硬度



スチールウール#0000 で付加荷重 1 0 0 0 g で 5 0 回（往復）表面を摩擦して傷の付きにくさを以下の基準で判定した。

A：ほとんど傷がつかない。

B：極わずかに傷がつく。

C：少し傷がつく。

D：多く傷がつく。

#### （c）密着性

硬化膜表面を 1 mm 間隔のゴバン目（1 0 × 1 0 個）にカットし、セロハン粘着テープ（ニチバン（株）製 No. 405）を強くはりつけ、9 0 度方向に急激にはがして残ったゴバン目の数を調べた。

#### 〔コーティング組成物（A）の調製〕

S i O<sub>2</sub> 濃度 4 0 % のコロイド状シリカ（スノーテックスー 4 0、水分散シリカ、平均粒径 1 0 ~ 2 0 m μ、日産化学（株）製） 2 4 0 重量部に 0 . 5 N 塩酸 2 . 0 重量部、酢酸 2 0 重量部を加えた液を 3 5 ℃ にして攪拌しながら γ - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（3 官能有機ケイ素化合物） 9 5 重量部を滴下し室温にて 8 時間攪拌しその後 1 6 時間放置した。この加水分解溶液 3 2 0 重量部にメチルセロソルブ 8 0 重量部、イソプロピルアルコール 1 2 0 重量部、ブチルアルコール 4 0 重量部、アルミニウムアセチルアセトン 1 6 重量部、シリコーン系界面活性剤 0 . 2 重量部、紫外線吸収剤 0 . 1 重量部を加えて 8 時間攪拌後室温にて 2 4 時間熟成させコーティング組成物を得た。こ

れをコーティング組成物 (A) とする。このときコーティング組成物中のコロイド状シリカの量はコロイド状シリカと $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランの合計量を基準にして 80 mol % ( $\text{SiO}_2$  固形分換算値) であった。

〔コーティング組成物 (B) の調製〕

$\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランの量を 253 重量部としたこと以外はコーティング組成物 (A) の調製と同様にしてコーティング組成物 (B) を得た。

〔コーティング組成物 (C) の調製〕

コロイド状シリカに替えてイオン交換水 120 重量部を用いたこと以外はコーティング組成物 (A) の調製と同様にしてコーティング組成物 (C) を得た。

〔実施例 1〕

単量体組成物としての 2, 2-ビス [4-(メタクリロキシエトキシ) フェニル] プロパン 50 重量部、トリエチレングリコールジメタクリレート 15 重量部、トリメチロールプロパントリメタクリレート 15 重量部、ベンジルアクリレート 10 重量部、グリシジルメタクリレート 10 重量部に重合速度調整剤として 2, 4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン 1 重量部、フォトクロミック染料として (株) トクヤマ製 CNN-3 を 0.05 重量部、ラジカル重合開始剤として  $t$ -ブチルパーオキシネオデカネート 0.50 重量部、離型剤として信越化学 (株) 製信越シリコーン KF353A 0.0001 重量部を加え混合溶解した。この調合液を基材組成 (A) とする。これを 2 枚のガラスモー

ルド及びプラスチック製のガスケットからなる型に注入し、型を熱風循環式加熱炉に入れて40℃で12時間加熱し、その後4時間かけて85℃まで昇温し、そのまま2時間加熱して重合を行った。型をはずして得られた重合体は直径75mm、厚さ2.0mm、度数0.00ジオプターの平面レンズをなす透明性の高い樹脂組成物であった。これを更に120℃で2時間加熱してアニーリングを行った。

次いでこのレンズを低圧水銀灯照射装置であるアイグラフィックス(株)製紫外線改質装置OC-2506(波長185nm及び245nm)を用いて、照射距離30mmで180秒間処理を行った。続いて60℃の10%NaOH水溶液に360秒間浸漬後、洗浄、加熱乾燥させた。冷却後コーティング組成物(A)を10℃でディッピング法(引き上げ速度20cm/分)にて塗布し、これを120℃で90分間加熱硬化させた。こうして得られた表面硬化膜付きレンズは、表面硬度A、膜密着性100/100であり、眼鏡用レンズとして好適に使用できるものであった。

このレンズをキセノンランプ(1.2mW/cm<sup>2</sup>・UV365)を用いて20℃で発色させながら5分後に分光測定を行った。その後、ランプを消灯し、主波長の吸収強度が発色時の半分になるまでの時間を測定して退色反応速度を表す半減期とした。このときの半減期は95秒であった。

〔比較例1〕

単量体組成物の組成を 2, 2-ビス [4- (メタクリロキシエトキシ) フェニル] プロパン 50 重量部、トリエチレングリコールジメタクリレート 40 重量部、グリシジルメタクリレート 10 重量部に変更 (基材組成 (B)) した以外 [実施例 1] とまったく同様にして直径 75 mm、厚さ 2.0 mm、度数 0.00 ジオプターの平面レンズをなす透明性の高い表面硬化膜付きレンズを得た。このレンズは、表面硬度 A、膜密着性 100/100 であり、眼鏡用レンズとして好適に使用できるものであった。ただし、[実施例 1] と同様の測定を行ったところ、退色半減期は 125 秒で、単量体組成物中に本発明の必須成分である 3 官能以上のメタクリル酸エステル系単量体を含まないため [実施例 1] のレンズよりも明らかに反応速度の遅いものであった。

#### [実施例 2 ~ 10]

単量体組成物中のフォトクロミック染料を表 1 のように変更した以外 [実施例 1] とまったく同様にして直径 75 mm、厚さ 2.0 mm、度数 0.00 ジオプターの平面レンズをなす透明性の高い表面硬化膜付きレンズを得た。これらのレンズはいずれも、表面硬度 A、膜密着性 100/100 であり、眼鏡用レンズとして好適に使用できるものであった。

また、[実施例 1] と同様の測定を行ったときの、退色半減期は表 1 の通りであった。

#### [比較例 2 ~ 10]

単量体組成物中のフォトクロミック染料を表 1 のように変更した以外 [比較

例 1〕とまったく同様にして直径 7.5 mm、厚さ 2.0 mm、度数 0.00 ジオプターの平面レンズをなす透明性の高い表面硬化膜付きレンズを得た。これらのレンズはいずれも、表面硬度 A、膜密着性 100/100 であり、眼鏡用レンズとして好適に使用できるものであった。

ただし、〔比較例 1〕と同様の測定を行ったところ、退色半減期は表 1 の通りで、単量体組成物中に本発明の必須成分である 3 官能以上のメタクリル酸エステル系単量体を含まないため、それぞれ同じフォトクロミック染料を用いた〔実施例 2～10〕の 3 官能以上のメタクリル酸エステル系単量体を含むレンズと比べると明らかに反応速度の遅いものであった。

表 1

	調光染料	基材組成	前処理	退色半減期	膜硬度	密着性
実施例 1	CNN-3	(A)	UV 照射あり	95	A	100/100
比較例 1		(B)	UV 照射あり	125	A	100/100
実施例 2	CNN-4	(A)	UV 照射あり	225	A	100/100
比較例 2		(B)	UV 照射あり	300	A	100/100
実施例 3	CNN-7	(A)	UV 照射あり	35	A	100/100
比較例 3		(B)	UV 照射あり	55	A	100/100
実施例 4	FG-3	(A)	UV 照射あり	120	A	100/100
比較例 4		(B)	UV 照射あり	140	A	100/100
実施例 5	CY	(A)	UV 照射あり	145	A	100/100
比較例 5		(B)	UV 照射あり	180	A	100/100
実施例 6	FL	(A)	UV 照射あり	135	A	100/100
比較例 6		(B)	UV 照射あり	150	A	100/100
実施例 7	RU	(A)	UV 照射あり	145	A	100/100
比較例 7		(B)	UV 照射あり	160	A	100/100
実施例 8	BR	(A)	UV 照射あり	220	A	100/100
比較例 8		(B)	UV 照射あり	295	A	100/100
実施例 9	OB	(A)	UV 照射あり	90	A	100/100
比較例 9		(B)	UV 照射あり	115	A	100/100
実施例 10	ブルー A	(A)	UV 照射あり	90	A	100/100
比較例 10		(B)	UV 照射あり	115	A	100/100

## 〔比較例 11～20〕

紫外線改質装置での処理を行わなかったこと以外〔実施例 1～10〕とまったく同様にして、それぞれ直径 7.5 mm、厚さ 2.0 mm、度数 0.00 ジオプターの平面レンズをなす透明性の高い表面硬化膜付きレンズを得た。これらのレンズは表面硬度が A であったが、反応速度を速める目的で膜の密着性を低下させる傾向のある 3 官能以上のメタクリル酸エステル系単量体を導入し、一方で、本発明の必須要件である 300nm 以下の紫外線照射処理を行っていないため、膜の密着性はすべて 0/100 であり、眼鏡用レンズとして好適に使用できるものではなかった。

## 〔比較例 21～30〕

紫外線改質装置での処理を行わず、代わり一般的な膜密着性改善方法であるプラズマ処理を行ったこと以外〔実施例 1～10〕とまったく同様にして、それぞれ直径 7.5 mm、厚さ 2.0 mm、度数 0.00 ジオプターの平面レンズをなす透明性の高い表面硬化膜付きレンズを得た。プラズマ処理はヤマト科学(株)製 PR-501A を用いて酸素 0.6 Torr 雰囲気下、300 秒とした。これらのレンズは、表面硬度が A であったが、反応速度を速める目的で膜の密着性を低下させる傾向のある 3 官能以上のメタクリル酸エステル系単量体を導入し、一方で、本発明の必須要件である 300nm 以下の紫外線照射処理を行っていないため、膜の密着性はすべて 0/100 であり、眼鏡用レンズとして好適に使用できるものではなかった。

表 2

	調光染料	基材組成	前処理	退色半減期	膜硬度	密着性
実施例1	CNN-3	(A)	UV照射あり	95	A	100/100
比較例11			UV照射なし		A	0/100
比較例21			プラズマ処理		A	0/100
実施例2	CNN-4	(A)	UV照射あり	225	A	100/100
比較例12			UV照射なし		A	0/100
比較例22			プラズマ処理		A	0/100
実施例3	CNN-7	(A)	UV照射あり	35	A	100/100
比較例13			UV照射なし		A	0/100
比較例23			プラズマ処理		A	0/100
実施例4	FG-3	(A)	UV照射あり	120	A	100/100
比較例14			UV照射なし		A	0/100
比較例24			プラズマ処理		A	0/100
実施例5	CY	(A)	UV照射あり	145	A	100/100
比較例15			UV照射なし		A	0/100
比較例25			プラズマ処理		A	0/100
実施例6	FL	(A)	UV照射あり	135	A	100/100
比較例16			UV照射なし		A	0/100
比較例26			プラズマ処理		A	0/100
実施例7	RU	(A)	UV照射あり	145	A	100/100
比較例17			UV照射なし		A	0/100
比較例27			プラズマ処理		A	0/100
実施例8	BR	(A)	UV照射あり	220	A	100/100
比較例18			UV照射なし		A	0/100
比較例28			プラズマ処理		A	0/100
実施例9	OB	(A)	UV照射あり	90	A	100/100
比較例19			UV照射なし		A	0/100
比較例29			プラズマ処理		A	0/100
実施例10	ブルーA	(A)	UV照射あり	90	A	100/100
比較例20			UV照射なし		A	0/100
比較例30			プラズマ処理		A	0/100



CNN-3、CNN-4、CNN-7、FG-3：(株)トクヤマ製

CY（コーンイエロー）、FL（フレーム）、RU（ルビー）、BR（ベリーレッド）、OB（オックスフォードブルー）：ジェームスロビンソン社製  
ブルーA：グレートレイクス社製

#### 〔実施例11〕

用いるコーティング組成物を（B）に変更した以外は実施例1と同様にレンズを作製し、同様の測定を行った。コーティング組成物（B）はコーティング組成物（A）よりもコロイド状金属酸化物の量が少ないため、表面硬度が実施例1よりも低い、膜密着性は100/100で、退色半減期も実施例1と同等であり、眼鏡用レンズとして好適に使用できるものであった。

#### 〔比較例31～32〕

用いるコーティング組成物、及び、前処理条件を表3のように変更した以外は実施例1と同様にレンズを作製し、同様の測定を行った。コーティング組成物（B）を用いた場合も、膜の密着性を低下させる傾向のある3官能以上のメタクリル酸エステル系単量体を導入し、一方で、本発明の必須要件である300nm以下の紫外線照射処理を行っていないため、膜の密着性は0/100であり、眼鏡用レンズとして好適に使用できるものではなかった。

#### 〔比較例33～35〕

用いるコーティング組成物、及び、前処理条件を表3のように変更した以外

は実施例 1 と同様にレンズを作製し、同様の測定を行った。コーティング組成物 (C) を用いると、膜の密着性を低下させる傾向のある 3 官能以上のメタクリル酸エステル系単量体を導入していても、紫外線照射処理、及び、プラズマ処理を行ったもので密着性が得られた。しかし、コーティング組成物中に本発明の必須要件であるコロイド状金属酸化物を含んでいないため、表面硬度は C であり、眼鏡用レンズとして好適に使用できるものではなかった。

表 3

	基材組成	硬化膜	前処理	退色半減期	膜硬度	密着性
実施例 1	(A)	(A)	UV 照射あり	9 5	A	100/100
比較例 11			UV 照射なし		A	0/100
比較例 21			プラズマ処理		A	0/100
実施例 11	(A)	(B)	UV 照射あり	9 5	B	100/100
比較例 31			UV 照射なし		B	0/100
比較例 32			プラズマ処理		B	0/100
比較例 33	(A)	(C)	UV 照射あり	9 5	C	100/100
比較例 34			UV 照射なし		C	0/100
比較例 35			プラズマ処理		C	100/100

## 〔実施例 1 2〕

フォトクロミック染料組成を (株) トクヤマ製 CNN-7、0.040 重量部、CNN-4、0.020 重量部、ジェームスロビンソン社製ベリーレッド 0.

0.20重量部、(株)トクヤマ製CNN-3を0.005重量部に変化させた以外は実施例1と同様にしてレンズを作製し、同様に評価を行った。このレンズは透明性の高い直径75mm、厚さ2.0mm、度数0.00ジオプターの平面レンズで、太陽光で直ちに濃いグレーに発色するものであった。〔実施例1〕と同様の測定を行った結果、表面硬度A、膜密着性100/100で、眼鏡用レンズとして好適に使用できるものであった。また、退色半減期は95秒で、発色状態から消色状態までの変化も速く、フォトクロミックレンズとしても優れた性能を有していた。

#### 産業上の利用可能性

本発明により、3官能以上のメタクリル酸エステル系の単量体を含む基材レンズに、高濃度のコロイド状金属酸化物を含む硬化膜であっても強固に密着させることが可能になった。その結果、発退色の反応速度が速く、しかも、表面硬度が非常に高く、密着性にも優れた表面硬化膜付き眼鏡用プラスチックフォトクロミックレンズを提供することができる。

### 請求の範囲

1 少なくとも下記(1)、(2)及び(3)を含む単量体混合物を重合硬化してレンズを得る工程、得られたレンズの表面の少なくとも一部に300nm以下の波長領域の紫外線を含む光を照射する工程、前記光を照射したレンズ表面に下記(4)及び(5)を含む組成物を塗布する工程、前記塗布物を硬化させて表面硬化膜とする工程を含むことを特徴とするプラスチックフォトクロミックレンズの製造方法。

(1) 単量体混合物の50重量%以上の単官能、または、2官能のメタクリル酸エステル系単量体。

(2) 単量体混合物の1～30重量%の3官能以上のメタクリル酸エステル系単量体。

(3) 1種以上のフォトクロミック染料。

(4) アルコキシ基とエポキシ基を有する有機ケイ素化合物

(5) コロイド状金属酸化物

2 前記単官能のメタクリル酸エステル系単量体が、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、エチルヘキシルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、フェニルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、及びアダマンチルメタクリレートから成る群から選ばれる少なくとも1種である請求項1に記載の製造方法。

3 前記2官能のメタクリル酸エステル系単量体が、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、トリプロピレングリコールジメタクリレート、1, 4-ブタンジオールジメタクリレート、1, 6-ヘキサジオールジメタクリレート、グリセリンジメタクリレート、2, 2-ビス[4-(メタクリロキシ)フェニル]プロパン、及び2, 2-ビス[4-(メタクリロキシエトキシ)フェニル]プロパンから成る群から選ばれる少なくとも1種である請求項1または2に記載の製造方法。

4 前記3官能以上のメタクリル酸エステル系単量体が、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレートから成る群から選ばれる少なくとも1種である請求項1～3のいずれか1項に記載の製造方法。

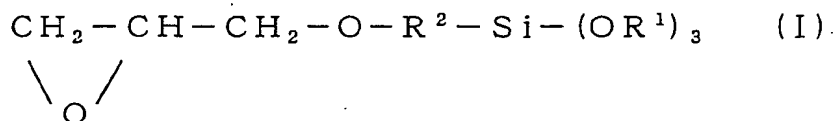
5 前記フォトクロミック染料の添加量は、前記単量体混合物100重量部に対し0.001重量部から1.0重量部の範囲である請求項1～4のいずれか1項に記載の製造方法。

6 前記300nm以下の波長領域の紫外線を含む光の光源として低圧水銀灯を用いる請求項1～5のいずれか1項に記載の製造方法。

7 前記アルコキシ基とエポキシ基を有する有機ケイ素化合物が、分子内に少

なくとも 2 個のアルコキシ基と少なくとも 1 個のエポキシ基を有する有機ケイ素化合物である請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

8 前記アルコキシ基とエポキシ基を有する有機ケイ素化合物が、下記一般式 (I) に記載した 3 官能の有機ケイ素化合物である請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の製造方法。



(式中、 $\text{R}^1$  は炭素数 1 ～ 4 のアルキル基であり、 $\text{R}^2$  は炭素数 1 ～ 4 のアルキレン基である。)

9 請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の製造方法により得られるプラスチックフォトクロミックレンズ。

10 眼鏡用である請求項 9 に記載のプラスチックフォトクロミックレンズ。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/04608

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> G02C7/10, G02B5/23, G02C7/02, G02B1/10, G02B1/04, C09K9/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> G02C7/10, G02B5/23, G02C7/02, G02B1/10, G02B1/04, C09K9/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 5-34649 A (Hoya Corp.), 12 February, 1993 (12.02.93), Claims; Par. Nos. [0015], [0022] to [0030] (Family: none)	9, 10 1-8
A	JP 10-338869 A (Tokuyama Corp.), 22 December, 1998 (22.12.98), Full text; all drawings (Family: none)	1-5
A	US 5914174 A1 (Innotech, Inc.), 22 June, 1999 (22.06.99), Full text; all drawings & JP 10-231331 A & AU 4682197 A & CA 2223336 A1 & EP 846708 A3 & SG 65706 A	1-5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
13 August, 2002 (13.08.02)

Date of mailing of the international search report  
20 August, 2002 (20.08.02)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/04608

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-170387 A (Nikon Corp.), 29 June, 1999 (29.06.99), Par. Nos. [0037] to [0039], [0045] (Family: none)	7, 8



## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP02/04608

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> G02C 7/10 G02B 5/28 G02C 7/02  
G02B 1/10 G02B 1/04 C09K 9/02

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> G02C 7/10 G02B 5/28 G02C 7/02  
G02B 1/10 G02B 1/04 C09K 9/02

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2002年  
日本国登録実用新案公報 1994-2002年  
日本国実用新案登録公報 1996-2002年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 5-34649 A (ホーヤ株式会社) 1993. 02. 12 【請求項の範囲】 【0015】 【0022】 ~ 【0030】 (ファミリーなし)	9、10 1-8
A	JP 10-338869 A (株式会社トクヤマ) 1998. 12. 22 全文、全図 (ファミリーなし)	1-5

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13. 08. 02

国際調査報告の発送日

20.08.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

峰 祐治

2V

7635

電話番号 03-3581-1101 内線 6532

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US 5914174 A1 (Innotech, Inc.,) 1999. 06. 22 全文、全図 & JP 10-231331 A & AU 4682197 A & CA 2223336 A1 & EP 846708 A3 & SG 65706 A	1-5
A	JP 11-170387 A (株式会社ニコン) 1999. 06. 29 【0037】～【0039】 【0045】 (ファミリーなし)	7、8